



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 10 056 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 02 F 11/04**  
C 02 F 3/28

②① Aktenzeichen: 196 10 056.9  
②② Anmeldetag: 14. 3. 96  
②③ Offenlegungstag: 18. 9. 97

UP 0107

Df

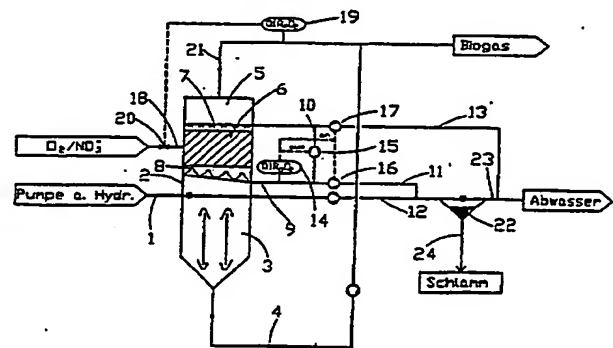
DE 196 10 056 A 1

⑦① Anmelder:  
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:  
Fitz, Petra, Dipl.-Ing. (FH), 82515 Wolfratshausen, DE;  
Klapper, Klaus, Dr.rer.nat., 81247 München, DE;  
Ruppitsch, Johann, 82547 Eurasburg, DE

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Biogasgewinnung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung von Biogas in einem Bioreaktor (2), das weitgehend frei von  $H_2S$  ist. Es wird vorgeschlagen, eine biologische  $H_2S$ -Oxidation in den Bioreaktor (2) zu integrieren. Hierzu ist vorgesehen, im Kopfraum (5) des Bioreaktors (2) ein Festbett (6) zur biologischen  $H_2S$ -Oxidation unterzubringen, das direkt mit einem Elektronenakzeptor, insbesondere Sauerstoff oder Nitrat, versorgt wird. Gemäß einer Ausführungsform wird das Festbett (6) über einen eigenen Berieselungskreislauf (7, 8, 10) mit dem Elektronenakzeptor versorgt. Das Festbett (6) kann alternativ oder zusätzlich aus Membranen bestehen, die gleichzeitig als Aufwuchsfläche für die Biomasse und zur gezielten Versorgung der Biomasse mit dem Elektronenakzeptor dienen.



DE 196 10 056 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Biogasgewinnung, wobei in einem unter anaeroben Bedingungen gehaltenen Teil eines Bioreaktors organische Substanzen biologisch behandelt werden und Biogas erzeugt wird und in einem darüberliegenden Kopfraum des Bioreaktors das Biogas aufgefangen und aus dem Bioreaktor abgezogen wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Bei der Gewinnung von Biogas werden organische Substanzen enthaltende Substrate, z. B. Klärschlämme, Gülle oder Naßmüll, in einem Behälter unter weitgehendem Luftabschluß gehalten und gegebenenfalls umgerührt. Dabei wandeln die in den Substraten enthaltenen Mikroorganismen die organischen Substanzen teilweise in gasförmige Stoffe um. Dieser als Faulung bezeichnete Vorgang wird üblicherweise in als Faulbehälter ausgebildeten Bioreaktoren durchgeführt. Je nach Beschaffenheit der Substrate und des Bioreaktorbetriebes ergeben sich leicht unterschiedliche Zusammensetzungen des Biogases. Typischerweise enthält das Biogas ca. 70 Vol.-%  $\text{CH}_4$  und ca. 30 Vol.-%  $\text{CO}_2$ . Weisen die Substrate auch Schwefelverbindungen auf, was bei Klärschlämmen und Naßmüll meist der Fall ist, werden diese durch die Mikroorganismen zu Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) abgebaut, der sich letztlich mit einer Konzentration von bis zu 1 Vol.-% im Biogas wiederfindet. Da Schwefelwasserstoff toxisch und korrosiv wirkt muß zur Vermeidung von Umweltschäden und Schäden in nachgeschalteten Anlagen, z. B. Leitungen und Gasmotoren, der Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases verringert werden.

Nach dem Stand der Technik wird der Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases in dem Bioreaktor nachgeschalteten Reinigungsstufen, die z. B. als Wäsche, Adsorptionseinheit oder biologische Entschwefelungsanlage ausgebildet sein können, auf einen vertretbaren Wert reduziert. Aufgrund der notwendigen zusätzlichen Reinigungsstufe fallen hohe Investitionskosten an und der Platzbedarf für die gesamte Biogasanlage vergrößert sich.

Mit der EP 0 143 149 B1 ist auch schon vorgeschlagen worden, den Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases bereits im Bioreaktor selbst zu verringern. Dabei wird eine solche Menge an Sauerstoff mit dem Frischschlamm oder dem Wasser in den Bioreaktor eingebracht, daß im sich bildenden Biogas ein Restsauerstoffgehalt von 0,01 bis 3,0 Vol.-% enthalten ist. Hierzu ist eine aufwendige Steuerung notwendig, um sicherzustellen, daß einerseits der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas ausreichend verringert wird und andererseits der Sauerstoffgehalt im Bioreaktor nicht so hoch wird, daß eine zu starke Behinderung der Biogasbildung durch die toxische Wirkung des Sauerstoffs auf die methanbildenden Bakterien eintritt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen, mit denen gewährleistet wird, daß das den Bioreaktor verlassende Biogas weitgehend frei von Schwefelwasserstoff ist und daß keine Beeinträchtigung der Biogasbildung stattfindet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß verfahrensseitig dadurch gelöst, daß das Biogas im Kopfraum des Bioreaktors durch ein mit zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Oxidation befähigter Biomasse besiedeltes Festbett hindurchgeleitet wird, welches direkt mit einem Elektronenakzeptor, insbe-

sondere Sauerstoff und/oder Nitrat versehen wird, ohne, daß der Elektronenakzeptor in den unter anaeroben Bedingungen gehaltenen Teil des Bioreaktors eingetragen wird.

Mit der Erfindung wird erreicht, daß trotz platzsparender Integration der Schwefelwasserstoffoxidaionsstufe in den Bioreaktor keine Beeinträchtigung der anaeroben Behandlung der organischen Substanzen erfolgt. Dennoch wird eine weitgehende Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Biogas noch vor Austritt des Biogases aus dem Bioreaktor erzielt.

Die Versorgung der auf dem Festbett angesiedelten  $\text{H}_2\text{S}$ -oxidierenden Biomasse kann auf verschiedene Weisen erfolgen. In jedem Fall muß darauf geachtet werden, daß der Elektronenakzeptor nicht in den anaeroben Teil des Bioreaktors gelangt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Festbett im Kreislauf mit einer den Elektronenakzeptor enthaltenden Flüssigkeit berieselt, wobei die Berieselungsflüssigkeit unterhalb des Festbetts aufgefangen, zum Festbett zurückgeführt und oberhalb des Festbetts wieder aufgegeben wird. Bei Bedarf werden frische Elektronenakzeptoren durch Zudosieren in den Kreislauf und/oder in das Festbett nachgeliefert. Überschüssige Flüssigkeit wird aus dem Kreislauf abgezogen. Bei dieser Verfahrensvariante wird vorzugsweise als Elektronenakzeptor Nitrat eingesetzt. Es kann aber auch Sauerstoff in den Flüssigkeitskreislauf dosiert werden. Auch eine kombinierte Zugabe dieser Stoffe ist möglich.

Alternativ oder zusätzlich kann das Festbett aus mindestens einer Membran ausgebildet sein. Die zur Schwefelwasserstoffoxidation befähigte Biomasse ist in diesem Fall auf der Oberfläche der Membran angesiedelt, während die Elektronenakzeptoren auf der der besiedelten Oberfläche abgewandten Seite der Membran zugeführt und durch die Membran zur Biomasse hindurchgeleitet werden. Auf diese Weise wird eine besonders direkte Versorgung der Biomasse mit dem Elektronenakzeptor erreicht. Eine Beeinträchtigung der biologischen Biogasbildung im anaeroben Teil des Bioreaktors wird zuverlässig verhindert. Bei dieser Variante der Erfindung wird als Elektronenakzeptor zweckmäßigerweise Sauerstoff eingesetzt. Zu diesem Zweck wird vorzugsweise Luft oder ein sauerstoffhaltiges Gas, besonders bevorzugt reiner Sauerstoff, der der besiedelten Oberfläche abgewandten Seite der Membran zugeführt.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht aus einem Bioreaktor mit einem Substratzulauf und einem Substratablauf, wobei der Bioreaktor einen im unteren Teil des Bioreaktors angeordneten oben offenen Faulbehälter und einen darüber angeordneten Kopfraum mit einem Biogasabzug aufweist.

Vorrichtungsseitig wird die gestellte Aufgabe dadurch gelöst, daß im Kopfraum ein Festbett angeordnet ist, das mit einer eigenen Elektronenakzeptor-Versorgungseinrichtung versehen ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Elektronenakzeptor-Versorgungseinrichtung als Berieselungskreislauf mit einer über dem Festbett angeordneten Berieselungseinrichtung und einer unter dem Festbett angeordneten Auffangeinrichtung sowie einer Rückführung von der Auffangeinrichtung zur Berieselungseinrichtung ausgebildet.

Alternativ oder zusätzlich ist das Festbett aus mindestens einer Membran aufgebaut, wobei jeweils eine Membranseite mit Schwefelwasserstoff oxidierender Biomasse besiedelbar ist, während die andere Mem-

branseite mit einer Elektronenakzeptor-Zuführung in Verbindung steht.

Besonders bevorzugt sind die Membranen als Membranschläuche ausgebildet, deren Außenflächen mit der Schwefelwasserstoff oxidierenden Biomasse besiedelbar sind und deren Innenflächen mit der Elektronenakzeptor-Zuführung in Verbindung stehen.

Zweckmäßigerweise sind mehrere Membranschläuche im wesentlichen parallel zueinander und parallel zur Strömungsrichtung des Biogases angeordnet. Die Innenräume der Membranschläuche stehen bevorzugt mit einer Luft- oder Sauerstoffgaszufuhrleitung in Verbindung.

Zweckmäßigerweise werden Membranen mit hoher Selektivität bezüglich Sauerstoff und niedriger Selektivität bezüglich Schwefelwasserstoff eingesetzt. In diesem Fall wird als Elektronenakzeptor Sauerstoff verwendet, der z. B. in Form von Luft oder in Form eines sauerstoffhaltigen Gases, insbesondere in Form von technisch reinem Sauerstoff, der Membran zugeführt wird.

Mit der Erfindung wird eine deutliche Senkung der Investitions- und Betriebskosten bei der Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogas erreicht. Toxische oder hemmende Effekte aufgrund von in den anaeroben Teil des Bioreaktors gelangten Sauerstoff werden zuverlässig verhindert. Insgesamt wird mit der Erfindung erreicht, daß einerseits ein weitgehend schwefelwasserstofffreies Biogas erzeugt wird und andererseits die anaerobe Behandlung der organischen Substanzen uneingeschränkt bleibt. Dies wird trotz Integration des  $H_2S$ -Oxidationsteils in den Bioreaktor ermöglicht.

Im folgenden soll die Erfindung an Hand von in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen

Fig. 1 ein Fließbild einer Biogasanlage mit integrierter  $H_2S$ -Oxidation

Fig. 2 ein aus Membranschläuchen ausgebildetes Festbett

Fig. 3 eine Detailansicht einer Membranwand

In Fig. 1 ist beispielhaft eine Anlage zur Vergärung von Naßmüll dargestellt. Der Naßmüll wird in der Figur nicht gezeigten Vorbehandlungsschritten so aufbereitet, daß Pulpe und Hydrolisat entstehen. Die Pulpe und das Hydrolisat werden über Leitung 1 dem Bioreaktor 2 zugeführt. Der Bioreaktor 2 weist einen unteren Behälter 3 auf, in dem die Methanisierung der Pulpe und des Hydrolisats durchgeführt wird.

Hierzu wird der Behälter 3 unter anaeroben Bedingungen gehalten und der Behälterinhalt durch Eintrag von rückgeführtem Biogas über Leitung 4 vom Boden des Behälters umgewälzt. Die in der Pulpe und dem Hydrolisat enthaltene anaerobe Biomasse wandelt die organischen Substanzen teilweise in  $CO_2$  und  $CH_4$  um. Da die Pulpe und das Hydrolisat auch Schwefelverbindungen enthalten, wird auch  $H_2S$  gebildet.

Auf den oben offenen Behälter 3 ist ein Kopfraum 5 zum Auffangen des gebildeten Biogases aufgesetzt. Im Kopfraum 5 ist ein Festbett 6 angeordnet, das mit zur  $H_2S$ -Oxidation befähigter Biomasse besiedelt ist. Obenhalb des Festbetts 6 ist eine Berieselungseinrichtung 7 vorgesehen, über die das Festbett 6 mit einer Berieselungsflüssigkeit beaufschlagt wird. Mittels einer unterhalb des Festbetts 6 angeordneten Auffangeinrichtung 8 wird die durch das Festbett 6 hindurchgerieselte Flüssigkeit aufgefangen und aus dem Bioreaktor 2 über Leitung 9 abgeführt. Die Berieselungsflüssigkeit wird ent-

weder über eine Leitung 10 direkt wieder zur Berieselungseinrichtung 7 zurückgeführt, oder über Leitung 11 mit dem über Leitung 12 aus dem Bioreaktor abgezogenen bei der Methanisierung der Pulpe und des Hydrolisats anfallenden Abwasser vermischt und über Leitung 13 wieder der Berieselungseinrichtung 7 zugeführt. Über eine pH-Steuerleinrichtung 14 werden in den Leitungen 10 sowie 11 und 13 angeordnete Pumpen 15, 16 und 17 so gesteuert, daß durch mehr oder weniger starke Durchmischung mit dem Abwasser ein für die  $H_2S$ -oxidierenden Bakterien des Festbetts 6 günstiger pH-Wert eingestellt wird. Mittels einer Zufuhrleitung 18 wird dem Festbett unmittelbar Sauerstoff und Nitrat zugeführt. Die Zufuhrmenge wird in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt des über Leitung 21 abgezogenen Biogases eingestellt. Hierfür ist eine Sauerstoffmesseinrichtung 14 vorgesehen, die über eine Steuereinrichtung mit einem in der Zuleitung 18 angeordneten Regelventil 20 in Verbindung steht.

Das über Leitung 12 aus dem Bioreaktor 2 abgezogene Abwasser wird einer Fest-Flüssigtrennung 22 zugeführt, von der Klarwasser über Leitung 23 und abgesetzter Schlamm über Leitung 24 abgeführt werden.

Da die Auffangeinrichtung 8 für die Berieselungsflüssigkeit oberhalb des Flüssigkeitsspiegels 25 der Pulpe und des Hydrolisats im Behälter 3 angeordnet ist, ist sichergestellt, daß kein gelöster Sauerstoff und kein Nitrat in den anaeroben Teil 3 des Bioreaktors 2 gelangen. Eine Beeinträchtigung der Methanisierung aufgrund der toxischen oder hemmenden Wirkung von Sauerstoff und Nitrat auf die methanbildenden Bakterien wird dadurch zuverlässig verhindert.

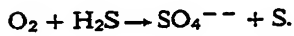
Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung eines Festbetts zur  $H_2S$ -Oxidation in einem Bioreaktor, das Membranschläuche zur direkten Versorgung der  $H_2S$ -oxidierenden Biomasse mit Sauerstoff aufweist. Die Innenräume der Membranschläuche 1 stehen mit Zufuhrleitungen 2 und Abfuhrleitungen 3 für ein sauerstoffhaltiges Gas in Verbindung. Als sauerstoffhaltiges Gas kommt Luft, aber auch sauerstoffangereicherte Luft oder technisch reiner Sauerstoff in Frage. Der in den Innenraum der Membranschläuche 1 eingeführte Sauerstoff durchdringt die Membranwände und gelangt auf die äußere Oberfläche der Membranen angesiedelte  $H_2S$ -oxidierende Biomasse wird auf diese Weise direkt mit dem Elektronenakzeptor versorgt.

Das gesamte Festbett ist, ähnlich wie in Fig. 1 dargestellt, in den Bioreaktor integriert und oberhalb des anaeroben Teils des Bioreaktors außerhalb der Pulpe und des Hydrolisats angeordnet. Aufgrund der direkten Versorgung der auf der Membranoberfläche angesiedelten  $H_2S$ -oxidierenden Biomasse mit Sauerstoff wird ein Sauerstoffeintrag in den anaeroben Teil des Bioreaktors zuverlässig verhindert.

Um zu erreichen, daß eine große Menge Sauerstoff von der Membraninnenseite zur Membranaußenseite gelangt und wenig  $H_2S$  von der Membranaußenseite in den Innenraum der Membranschläuche diffundiert, werden Membranen mit hoher Permeabilität bezüglich Sauerstoff und niedriger Permeabilität bezüglich  $H_2S$  eingesetzt.

In Fig. 3 ist eine Detailansicht einer Membranoberfläche dargestellt. In dieser Darstellung befindet sich links von der Membranwand 1 der Innenraum des Membranschlauches und rechts von der Membranwand 1 die Außenoberfläche des Membranschlauches. Auf der Außenoberfläche des Membranschlauches ist  $H_2S$ -oxidierende

Biomasse angesiedelt, die mit der Bezugsziffer 2 modellhaft dargestellt sein soll. Der in den Membranschlauchinnenraum auf der linken Seite der Membranwand 1 eingeführte Sauerstoff durchdringt die Membranwand und gelangt direkt auf die Membranoberfläche zur Biomasse 2. Die Biomasse wirkt als Biokatalysator zur Umwandlung von  $H_2S$  nach folgender Formel:



#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Biogasgewinnung, wobei in einem unter anaeroben Bedingungen gehaltenen Teil (3) eines Bioreaktors (2) organische Substanzen biologisch behandelt werden und Biogas erzeugt wird und in einem darüberliegenden Kopfraum (5) des Bioreaktors (2) das Biogas aufgefangen und aus dem Bioreaktor (2) abgezogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Biogas im Kopfraum (5) des Bioreaktors (2) durch ein mit zur  $H_2S$ -Oxidation befähigter Biomasse besiedeltes Festbett (6) durchgeleitet wird, welches direkt mit einem Elektronenakzeptor, insbesondere Sauerstoff und/oder Nitrat und/oder Nitrit, versorgt wird, ohne daß der Elektronenakzeptor in den unter anaeroben Bedingungen gehaltenen Teil (3) des Bioreaktors (2) eingetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Festbett (6) im Kreislauf mit einer den Elektronenakzeptor enthaltenden Flüssigkeit berieselt wird, wobei die Flüssigkeit unterhalb des Festbetts (6) aufgefangen (8), zum Festbett (6) zurückgeführt und über dem Festbett (6) wieder aufgegeben (7) wird sowie bei Bedarf Elektronenakzeptoren durch Zudosieren (18) in den Kreislauf und/oder in das Festbett (6) nachgeliefert werden und überschüssige Flüssigkeit abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zur  $H_2S$ -Oxidation befähigte Biomasse auf der Oberfläche einer Membran angesiedelt wird und die Elektronenakzeptoren auf der der besiedelten Oberfläche abgewandten Seite der Membran zugeführt und durch die Membran zur Biomasse hindurch geleitet werden.
4. Vorrichtung zur Biogasgewinnung mit einem einen Substratzulauf (1) und Substratablauf (12) versehenen Bioreaktor (2), der einen als oben offenen Faulbehälter ausgebildeten unteren Teil (3) und einen darüber angeordneten Kopfraum (5) mit einem Biogasabzug (21) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß im Kopfraum (5) ein Festbett (6) angeordnet ist, das mit einer eigenen Elektronenakzeptor-Versorgungseinrichtung (18, 7, 8, 9, 10) versehen ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektronenakzeptor-Versorgungseinrichtung (18, 7, 8, 9, 10) als Berieselungskreislauf mit einer über dem Festbett (6) angeordneten Berieselungseinrichtung (7) und einer unter dem Festbett (6) angeordneten Auffangeinrichtung (8) sowie einer Rückführung (9, 10) von der Auffangeinrichtung (8) zur Berieselungseinrichtung (7) sowie einer Zuführung (18) für eine Zudosierung von Elektronenakzeptoren und eine Abführung (11) für überschüssige Flüssigkeit aufweist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Festbett (6) aus Membranen aufgebaut ist, wobei jeweils eine Membransei-

te mit  $H_2S$ -oxidierender Biomasse besiedelbar ist, während die andere Membranseite mit einer Elektronenakzeptor-Zuführung in Verbindung steht.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen als Membranschläuche ausgebildet sind, deren Außenflächen mit der  $H_2S$ -oxidierenden Biomasse besiedelbar sind und deren Innenflächen mit der Elektronenakzeptor-Zuführung in Verbindung stehen.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Membranschläuche im wesentlichen parallel zueinander und parallel zur Strömungsrichtung des Biogases angeordnet sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenräume der Membranschläuche mit einer Luft- oder Sauerstoffgaszufuhrleitung in Verbindung stehen.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membran mit hoher Permeabilität bezüglich Sauerstoff und niedriger Permeabilität bezüglich  $H_2S$  eingesetzt wird und als Elektronenakzeptor Sauerstoff verwendet wird, der mittels eines sauerstoffhaltigen Gases zur Verfügung gestellt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

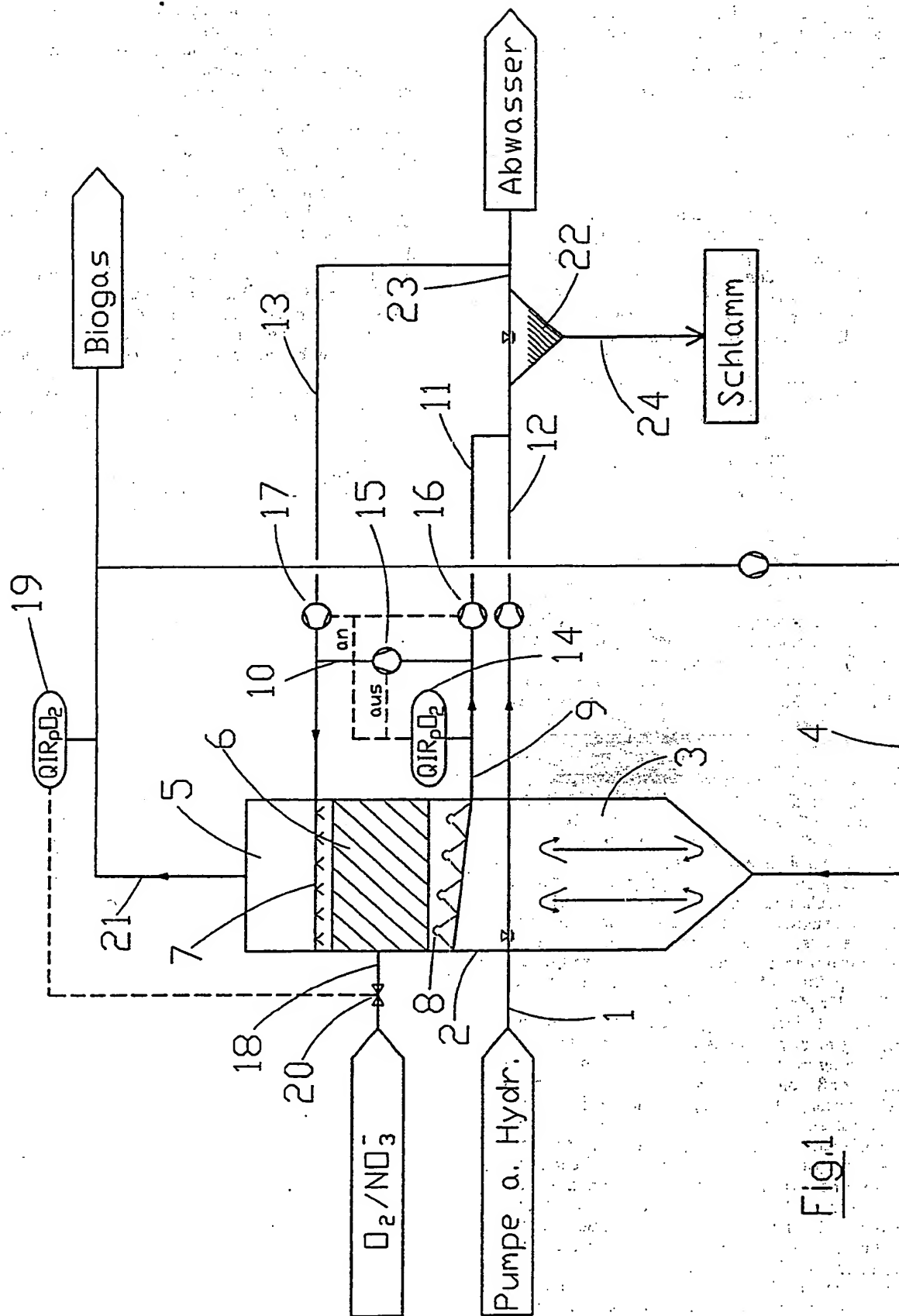


Fig. 1

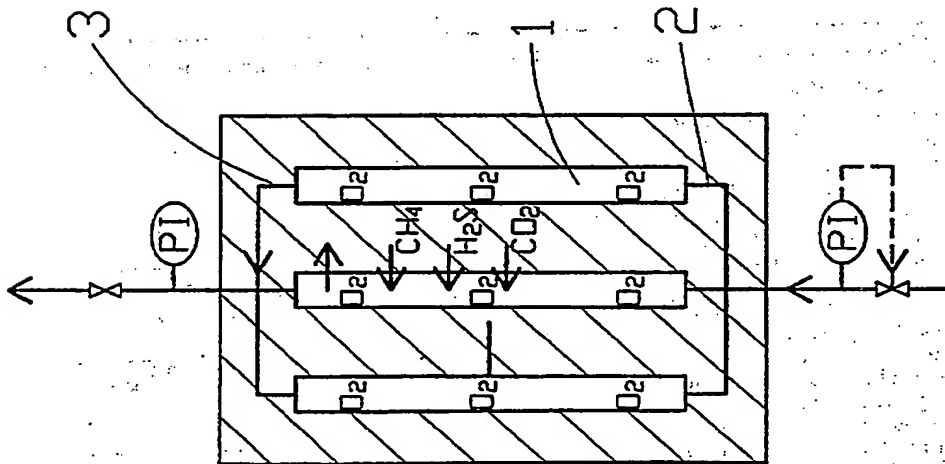


Fig. 2

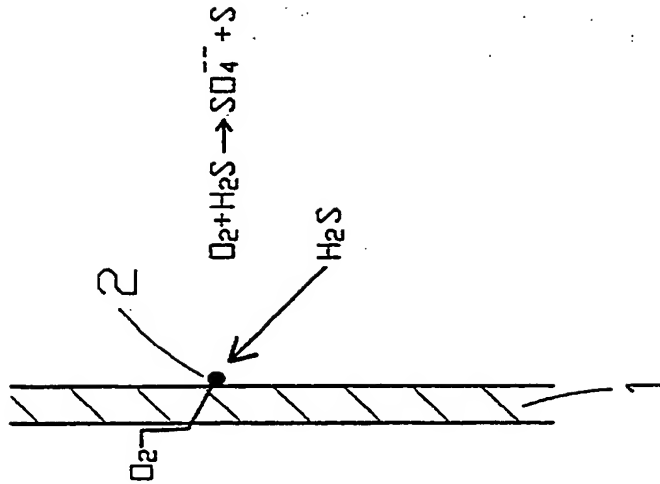


Fig. 3